(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号 特表平11-509869

(43)公表日 平成11年(1999)8月31日

(51) Int.Cl.6

識別記号

FΙ

A61K 7/043

A61K 7/043

予備審査請求 未請求(全 35 頁) 審査請求 未請求

(21)出願番号

特願平9-540959

(86) (22)出顧日

平成9年(1997)5月9日

(85)翻訳文提出日

平成10年(1998) 1月12日

(86)国際出願番号

PCT/US97/07858

(87) 国際公開番号

WO97/42930

(87)国際公開日

平成9年(1997)11月20日

(31)優先権主張番号 08/646,676

(32)優先日

1996年5月10日

(33)優先権主張国 (81) 指定国

米国(US) EP(AT, BE, CH, DE,

DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L

U, MC, NL, PT, SE), AU, CA, JP

(71)出願人 レヴロン コンシューマー プロダクツ

コーポレイション

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10022

ニューヨーク マディソン アペニュー

625

(72)発明者 パガノ フランク シー

アメリカ合衆国 ニュージャージー州

07001 エイヴネル ハイアット ストリ

ート 460

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

最終頁に続く

(54) [発明の名称] ネイルエナメル組成物

(57)【要約】

組成物全重量基準で、10-95%の溶剤と、5-90%の、モノ マー単位A、BおよびCの重合により得られるコポリマ ーとを含有するネイルエナメル組成物。この組成物にお いて、Aは(a)であり、Bは(b)であり、Cは(c)であ り、ここでR1、Rs およびRs はそれぞれ独立にH、C1-80 直鎖または分岐鎖アルキル、アリールまたはアラルキル 基を表し、R₂はピロリドンまたは置換または未置換の芳 香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基 は、C1-80直鎖または分岐鎖アルキルである)、または COOM (ここで、Mは、C1-30 直鎖または分岐鎖アルキル 基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環 式または二環式リング (ここで、該置換基はC1-80直鎖 または分岐鎖アルキルである)を表す)であり、Raは (e)または(f)であり、ここで、Aは(g)または(h)であ り、XはC1-30直鎖または分岐鎖アルキル基であり、m は1~5であり、nは1~30であり、yは0~50であ り、かつHまたはC1-80直鎖または分岐鎖アルキル基で ある。また、該組成物で、爪を被覆する方法並びにキッ トをも提供する。CH2=C(R1)-R2 (a); CH2=C(R3)-R4

(b): $CH_2 = C(R_5) - COOH$ (c): $-A - X - (OCO - (CH_2)_n - CO - CH_2)_n$ -Z (e); $-(CH_2)_{\tau}-(OCO-(CH_2)_{\pi}-CO-CH_2)_{\pi}-Z$ (f); $-CO-CH_2$ 0- (g); -0-C0- (h)

【特許請求の範囲】

1. ネイルエナメル組成物であって、その全重量を基準として、

10-95%の溶剤と、

5-90%の、モノマー単位A、BおよびCの重合により得られるコポリマーとを含有し、ここで

該モノマー単位 A はCH2 = C(R1) - R2 であり、

該モノマー単位 B はCH2 =C(R3)-R4 であり、および

該モノマー単位 C はCH2 = C(R5)-COOHであり、

該一般式において、R1、R3およびR5はそれぞれ独立にH、C1-30 直鎖または分岐鎖アルキル、アリールまたはアラルキル基を表し、R2はピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は、C1-30 直鎖または分岐鎖アルキルである)、またはCOOM(ここで、Mは、C1-30 直鎖または分岐鎖アルキル、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基はC1-30 直鎖または分岐鎖アルキル基である)を表す)であり、

 R_1 は、 $-A-X-(0C0-(CH_2)_n-C0-CH_2)_n-Z$ または $-(CH_2)_y-(0C0-(CH_2)_n-C0-CH_2)_n-C0-CH_2)_n-Z$ を表し、ここでAは-C0-0-または-0-C0-であり、Xは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、mは $1\sim5$ であり、nは $1\sim30$ であり、yは $0\sim50$ であり、かつZはHまたは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキルである、ことを特徴とする上記ネイルエナメル組成物。

- 2. 該溶剤が水を含む、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 3. 該溶剤が非-水性溶剤である、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 4. 該非一水性溶剤が、アセトン、ジアセトンアルコール、ジヒドロキシアセトン、エチルプチルバレロラクトン、メチルエチルケトン、メタノール、プロパノール、ベンジルアルコール、ブトキシエタノール、ブトキシプロパノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、アビエチルアルコール、プロピレンカーボネート、ヘキシルアルコール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢

酸ブチル、またはこれらの混合物である、請求の範囲第3項に記載の組成物。

- 5. R₁ が水素原子またはC₁₋₈ アルキル基である、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 6、Riが水素原子またはメチル基である、請求の範囲第5項に記載の組成物。
- 7. R₂ がCOOMであり、ここでMはC₁₋₈ アルキル基である、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 8. MがC1-4 アルキル基である請求の範囲第7項に記載の組成物。
- 9. R3 が水素原子またはC1-8 アルキル基である、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 10. R3が水素原子またはメチル基である、請求の範囲第9項に記載の組成物。
- 11. R₁ が水素原子またはメチル基であり、R₂ がC₁₋₄ アルキル基であり、R₃ が水素原子またはメチル基であり、R₄ が-A-X-(OCO-(CH₂)_m-CO-CH₂)_n-Zであって、ここでAは-CO-O-であり、XはC₁₋₅ アルキレン基であり、mは1~5であり、nは1~5であり、かつ ZはC₁₋₁₀ 直鎖アルキル基である、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 12. R_1 が水素原子またはメチル基であり、 R_2 がCOOMであり、ここでMは C_{1-4} アルキル基であり、かつ R_3 が水素原子またはメチル基である、請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- 13. R₄ が-A-X-(OCO-(CH₂)_n-CO-CH₂)_n-Zであり、ここでXは-CH₂ CH₂-であり、mは1であり、nは1であり、かつZはCH₃である、請求の範囲第12項に記載の組成物。
- 14. 該A型モノマー単位が、2以上の異なるA型モノマー単位の組み合わせを含む、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 15. 該A型モノマー単位が、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、およびエチルメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも2つの異なるモノマー単位を含む、請求の範囲第14項に記載の組成物。
- 16. 該コポリマーが約30-95%の該A型モノマーと、5-50%の該B型モノマーと、1-20%の該C型モノマーとを含む、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 17. 該組成物全重量基準で、0.01-30%の顔料を含む、請求の範囲第1項に記載の

組成物。

- 18. 該組成物全重量基準で、0.01-15%の懸濁剤を含む、請求の範囲第15項に記載の組成物。
- 19. 該組成物全重量基準で、0.01-20%のシリコーングリコールコポリマーを含有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 20. 該コポリマーが70%の該A型モノマーと、20%の該B型モノマーと、10%の該C型モノマーとを含む、請求の範囲第16項に記載の組成物。
- 21. 該コポリマーが70%のブチルメタクリレートと、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレートと、10%のアクリル酸とを含む、請求の範囲第16項に記載の組成物。
- 22. 更に、該組成物全重量基準で、0.1-15%の第二フィルム形成剤をも含む、請求の範囲第1項に記載の組成物。
- 23. 該第二フィルム形成剤が、セルロースフィルム形成剤である、請求の範囲第22項に記載の組成物。
- 24. 該第二フィルム形成剤が、ニトロセルロースである、請求の範囲第23項に記載の組成物。
- 25. 手指の爪または足指の爪にフィルムを形成する方法であって、
 - a) 該爪に組成物を塗布する工程を含み、該組成物はその全重量基準で、10-95%の溶剤と、

5-90%の、モノマー単位A、BおよびCの重合により得られるコポリマーとを含有し、ここで

該モノマー単位AはCH2= $C(R_1)$ - R_2 であり、

該モノマー単位BはCH2=C(R3)-R4であり、および

該モノマー単位 C はCH2 = C(R5)-COOHであり、

ここでR₁、R₂およびR₅はそれぞれ独立にH、C₁₋₃₀ 直鎖または分岐鎖アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、R₂はピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング (ここで、該置換基は、C₁₋₃₀ 直鎖または分岐鎖アルキルである)、またはCOOM (ここで、Mは、C₁₋₃₀ 直鎖または分岐鎖アルキル基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環

式または二環式リング (ここで、該置換基はC₁₋₃₀ 直鎖または分岐鎖アルキルである)を表す)であり、

R4は、-A-X-(OCO-(CH2)m-CO-CH2)n -Zまたは-(CH2)y-(OCO-(CH2)m-CO-CH2)n-Zを表し、

ここで、Aは-C0-0-または-0-C0-であり、Xは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、mは $1\sim5$ であり、nは $1\sim30$ であり、yは $0\sim50$ であり、かつ ZはHまたは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基である、ことを特徴とする上記方法。

26. 更に、1-80%の溶媒と、0.1-25%のセルロースフィルム形成剤と、0.1-40%の可塑剤とを含む組成物の少なくとも一つの被膜を適用する工程をも含む、請求の 範囲第25項に記載の方法。

- 27. 該被膜が任意の順序で適用される、請求の範囲第26項に記載の方法。
- 28. 2つの容器、即ち容器 1 および容器 2 を含むキットであって、該容器 1 はネイルエナメル組成物を含み、該組成物はその全重量基準で、

10-95%の溶剤と、

5-90%の、モノマー単位A、BおよびCの付加重合により得られるコポリマーとを含有し、ここで

該モノマー単位AはCH2=C(R1)-R2であり、

該モノマー単位 B はCH2 = C(R3)-R4 であり、および

該モノマー単位 C はCH2 = C(R5) - COOHであり、

ここで R_1 、 R_3 および R_5 はそれぞれ独立にH、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル、アリールまたはアラルキル基を表し、 R_2 はピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキルである)、またはCOOM(ここで、Mは、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキルをある)を表す)であり、

R4は、-A-X-(OCO-(CH2)m-CO-CH2)n-Zまたは-(CH2)y-(OCO-(CH2)m-CO-CH2)n-Zを表し、 ここで、Aは-C0-0-または-0-C0-であり、Xは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、mは $1\sim5$ であり、nは $1\sim30$ であり、yは $0\sim50$ であり、かつZはHまたは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、

- 一方、該容器2はある組成物を含み、該組成物はその全重量基準で、
 - 1-80%の溶剤と、
 - 0.1-25%のセルロースフィルム形成剤と、
 - 0.1-40%の可塑剤と、

を含有する、ことを特徴とする上記キット。

29. 該容器 1 中の該組成物が、更に該組成物の全重量基準で、0.1-30重量%の顔料を含む、請求の範囲第27項に記載のキット。

【発明の詳細な説明】

ネイルエナメル組成物

技術分野

本発明は、手指の爪および足指の爪に塗布するための組成物の分野に関連するものである。

発明の背景

伝統的なネイルエナメル組成物は、一般的にフィルム形成剤、可塑剤および溶剤を含む。セルロース誘導体、および特にニトロセルロースが、市販のネイルエナメル中のフィルム形成剤として、最も一般的に使用されている。というのは、これが安価であり、かつ容易に入手できるからである。加えてセルロースを主成分とするフィルム形成剤を含有するネイルエナメルには、良好な耐磨耗性、接着性および光沢を与える傾向がある。しかしながら、ニトロセルロースは、幾つかの望ましからぬ特徴を有している。例えば、ニトロセルロースは本質的に綿薬、即ち爆薬であり、従ってネイルエナメル内への配合前の、その製造並びに輸送はある種の危険性を有している。その上、幾つかの場合には、ニトロセルロースは、時間の経過に伴って、該ネイルエナメル中で黄変する。

ポリマーフィルム形成剤を主成分とするネイルエナメルも、当分野で公知である。これらネイルエナメルの幾つかは、ニトロセルロースを含まず、あるいはこれを非常に少量で含むに過ぎない。しかしながら、多くの場合において、これらのポリマーフィルム形成剤は耐磨耗性、接着性および商業的処方物にとって望ましい光沢を与えない。従って、化粧品会社の目標は、従来入手可能であった製品と比較して、優れた光沢、接着性および耐磨耗性を与える、ポリマー系(好ましくは、ニトロセルロースを使用せずに、もしくは少量のみのニトロセルロースを含有する)を主成分とするネイルエナメルを開発することにある。

本発明の目的の一つは、良好な耐磨耗性、接着性および光沢を与える、ポリマーを主成分とするネイルエナメル組成物を提供することにある。

本発明のもう一つの目的は、セルロースを主成分とするフィルム形成剤を使用 せずに、あるいはセルロースを主成分とするフィルム形成剤を大幅に低減された 濃度で含有するように製造できる、ポリマーを主成分とするネイルエナメル組成 物を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、通常の方法並びに処方物と比較して、より高い耐磨 耗性をもつフィルムを形成する方法を提供することにある。

発明の概要

本発明は、ネイルエナメル組成物に関わり、該組成物は、その全重量を基準として、

10-95%の溶剤と、

5-90%の、モノマー単位A、BおよびCの付加重合により得られるコポリマーとを含有し、ここで

該モノマー単位 A はCH2 =C(R1)-R2 であり、

該モノマー単位BはCH2=C(R3)-R4であり、および

該モノマー単位 C はCH2 = C (R5) - COOHであり、

ここで R_1 、 R_3 および R_5 はそれぞれ独立にH、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル、アリールまたはアラルキル基を表し、 R_2 はピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキルである)、またはC00M(ここで、Mは、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基である)を表す)であり、

 R_1 は、 $-A-X-(0C0-(CH_2)_n-C0-CH_2)_n-Z$ または $-(CH_2)_y-(0C0-(CH_2)_n-C0-CH_2)_n-Z$ を表し、ここでAは-C0-0-または-0-C0-であり、Xは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、mは $1\sim5$ であり、nは $1\sim30$ であり、yは $0\sim50$ であり、かつZはHまたは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキルである。

本発明は、手指の爪および足指の爪にフィルムを形成する方法にも関連し、該 方法は

a) 該爪に組成物を塗布する工程を含み、該組成物はその全重量基準で、10-95%の溶剤と、

5-90%の、モノマー単位 A、B および C の付加重合により得られるコポリマーとを含有し、ここで

該モノマー単位 A はCH2 = C(R1)-R2 であり、

該モノマー単位BはCH2=C(R3)-R4であり、および

該モノマー単位 C はCH2 = C(Rs) - COOHであり、

ここで R_1 、 R_3 および R_5 はそれぞれ独立にH、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖Tルキル、TリールまたはTラルキル基を表し、 R_2 はピロリドンまたは置換または未置換の 芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は、 C_{1-30} 直鎖または分 岐鎖Tルキルである)、またはC00M(ここで、Mは、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖Tルキル基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は C_{1-30} 直鎖または分岐鎖Tルキルを、 C1 の 方を表す)で あり、

R4は、-A-X-(OCO-(CH2)m-CO-CH2)n-Zまたは-(CH2)y-(OCO-(CH2)m-CO-CH2)n-Zを表し、

ここで、Aは-C0-0-または-0-C0-であり、Xは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、mは $1\sim5$ であり、nは $1\sim30$ であり、yは $0\sim50$ であり、かつZは Hまたは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基である。

本発明は、さらに2つの容器、即ち容器1および容器2を含むキットにも関わり、該容器1はネイルエナメル組成物を含み、該組成物はその全重量基準で、

10-95%の溶剤と、

5-90%の、モノマー単位 A、B およびC の重合により得られるコポリマーとを 含有し、ここで

該モノマー単位AはCH2=C(R1)-R2であり、

該モノマー単位BはCH2=C(R3)-R4であり、および

該モノマー単位CはCH2=C(Rs)-COOHであり、

ここでR₁、R₂およびR₅はそれぞれ独立にH、C₁₋₃₀ 直鎖または分岐鎖アルキル、 アリールまたはアラルキル基を表し、R₂はピロリドンまたは置換または未置換の

芳香族、脂環式または二環式リング (ここで、該置換基は、C1-30 直鎖または分

岐鎖アルキルである)、またはCOOM(ここで、Mは、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキルである)を表す)であり、

R4は、-A-X-(OCO-(CH2)n-CO-CH2)n-Zまたは-(CH2)y-(OCO-(CH2)n-CO-CH2)n-Zを表し、

ここで、Aは-C0-0-または-0-C0-であり、Xは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、mは $1\sim5$ であり、nは $1\sim30$ であり、yは $0\sim50$ であり、かつZは Hまたは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、

- 一方で、該容器2はある組成物を含み、該組成物はその全重量基準で、
 - 1-80%の溶剤と、
 - 0.1-25%のセルロースフィルム形成剤と、
 - 0.1-40%の可塑剤と、

を含有する。

詳細な説明

溶剤

本発明のネイルエナメル組成物は、該組成物全重量基準で、10-95重量%の溶剤を含む。この溶剤は水性または非水性、もしくはこれら両型の溶剤の混合物であってもよい。適当な非水性溶剤は、アセトン、ジアセトンアルコール、ジヒドロキシアセトン、エチルブチルパレロラクトン、メチルエチルケトン等の脂肪族または芳香族ケトン類;メタノール、プロパノール、ベンジルアルコール、ブトキシエタノール、ブトキシプロパノール、ブチルアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノール、t-ブチルアルコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、アビエチルアルコール、プロピレンカーボネート、ヘキシルアルコール、イソプロパノール等の脂肪族または芳香族アルコール類;グリコールエーテル類;酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類;等を包含する。

コポリマー

本発明のネイルエナメル組成物は、該組成物の全重量基準で、5-90重量%の、

モノマー単位A、BおよびCの付加重合により得られるコポリマーを含有する。 ここで、該モノマー単位 A は $CH_2 = C(R_1) - R_2$ であり、

該モノマー単位 B はCH₂ =C (R₃) -R₄ であり、および 該モノマー単位 C はCH₂ =C (R₅) -C00Hであり、

ここで R_1 、 R_2 および R_5 はそれぞれ独立にH、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル、アリールまたはアラルキル基を表し、 R_2 はピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキルである)、またはCOOM(ここで、Mは、 C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキルである)を表す)であり、

R4は、-A-X-(OCO-(CH2)n-CO-CH2)n-Zまたは-(CH2)y-(OCO-(CH2)n-CO-CH2)n-Zを表し、

ここで、Aは-CO-O-または-O-CO-であり、Xは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基であり、mは $1\sim5$ であり、nは $1\sim30$ であり、yは $O\sim50$ であり、かつZは Hまたは C_{1-30} 直鎖または分岐鎖アルキル基である。

本発明の組成物において使用する該コポリマーは、少なくとも一種のA、一種のBおよび一種のCモノマー単位を含む必要がある。このコポリマーは、一種のみのA型モノマー単位を含むことができ、または該Aモノマー成分は、2またはそれ以上の異なるA型モノマー単位の組み合わせを含むこともできる。例えば、該コポリマーにおいて、該A成分はメチルメタクリレートのみを含むことができ、あるいは例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等の、2種以上のモノマー単位の組み合わせを含むこともできる。同様に、該最終的なコポリマーは、ただ一種のみのB型モノマーを含むことができ、あるいは該Bモノマー成分は、2またはそれ以上の異なるB型モノマー単位の組み合わせを含むこともできる。同様に、該最終的なコポリマーは、ただ一種のみのC型モノマーを含むことができ、あるいは該Cモノマー成分は、2またはそれのC型モノマーを含むことができ、あるいは該Cモノマー成分は、2またはそれ

以上

の異なるC型モノマー単位の組み合わせを含むこともできる。このコポリマーは 、またモノマー単位A、BおよびCに加えて、他の型のモノマー単位をも含むこ とができるが、少なくとも該モノマー単位A、BおよびCが存在することを条件 とする。各単位は、該ポリマーのある機能的特徴を与え、また該コポリマーが1 以上の該単位を含まない場合には、最終的に得られるネイルエナメル組成物は、 最適の耐磨耗性を与えないことが分かっている。該コポリマーのA型モノマー成 分は、ネイルエナメル処方物において望ましいフィルム形成特性を与えるものと 考えられている。該B型モノマー成分は、該ネイルエナメル組成物に、爪のケラ チンに結合する高い能力を与えるものと考えられている。最後に、該コポリマー の該C型モノマー成分は、該組成物の、爪に対する適当な接着性を与えるのに役 立つと考えられる。該コポリマーは、30-95%の該A型モノマー単位と、5-50%の 該B型モノマー単位と、1-20%の該C型モノマー単位とを含むことが好ましい。 これらのパーセンテージおよびここに記載する全てのパーセンテージ並びに比は 、特に述べない限り、重量基準である。本発明のコポリマーは、20,000~100,00 0、好ましくは27,000~53,000の範囲の数平均分子量、40,000~3,000,000、好ま しくは62,000~200,000の範囲の重量平均分子量、および0-50℃、好ましくは5-3 5℃の範囲のガラス転移点をもつことが好ましい。

好ましくは、該A型モノマー単位において、R1は水素原子またはC1-30 、好ましくはC1-8 アルキル基であり、またR2はピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基は、C1-30 直鎖または分岐鎖アルキルである)、またはCOOM(ここで、Mは、C1-30 直鎖または分岐鎖アルキル基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基はC1-30 直鎖または分岐鎖アルキル基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換基はC1-30 直鎖または分岐鎖アルキルである)を表す)である。R2がピロリドンである、A型モノマー単位の例はビニルピロリドンである。R2がポロリドンである、A型モノマー単位の例は、スチレンおよび2-メチルスチレンである。R2が置換芳香族リングである、A型モノマー単位の例は、
ビニルトルエンである。本発明の好ましい態様において、該A型モノマー単位におけるR2は、COOMであり、ここでMは直鎖または分岐鎖アルキル基、ピロリドンまたは置換または未置換の芳香族、脂環式または二環式リング(ここで、該置換

基はC1-30 直鎖または分岐鎖アルキルである)を表す)である。R2がCOOMでありかつMが二環式リング、特に置換二環式リングであるA型モノマーの例は、イソボルニルメタクリレートである。より好ましくは、該A型モノマー単位においてR1は水素原子またはメチル基であり、かつR2はCOOMであり、ここでMは好ましくはC1-4 アルキル基である。本発明の好ましい一態様において、該A型モノマー単位は、2~3個の異なるA型モノマー(ここで、R1は水素原子またはメチル基であり、かつR2はCOOMであり、MはC1-4 アルキル基である)の組み合わせ、例えばメチルメタクリレートおよびブチルメタクリレートの組み合わせ、メチルメタクリレート、ブチルアクリレートおよびブチルメタクリレートの組み合わせ、ブチルアクリレートおよびブチルメタクリレートの組み合わせ、ブチルアクリレートおよびブチルメタクリレートの組み合わせ等を含む。このようなA型モノマー単位の組み合わせを含むコポリマーの例は、以下に列挙するものを包含する:

Bモノマー単位	Cモノマー単位
20% アセトアセトキシ	10% アクリル酸
エチルメタクリレート	
20% アセトアセトキシ	10% アクリル酸
エチルメタクリレート	
20% アセトアセトキシ	10% アクリル酸
エチルメタクリレート	
20% アセトアセトキシ	10% アクリル酸
エチルメタクリレート	
20% アセトアセトキシ	10% アクリル酸
エチルメタクリレート	
	20% アセトアセトキシ エチルメタクリレート 20% アセトアセトキシ エチルメタクリレート 20% アセトアセトキシ エチルメタクリレート 20% アセトアセトキシ エチルメタクリレート 20% アセトアセトキシ エチルメタクリレート

最も好ましいものは、本明細書に規定したようなA型モノマー単位(ここで、 R_1 は水素原子またはメチル基、好ましくはメチル基であり、しかも R_2 はCOOMであり、Mは C_{1-4} アルキル基、好ましくはブチル基である)を1種のみ含有するコポ

リマー、例えば約70%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメ

タクリレート、および10%のアクリル酸からなるコポリマーである。

好ましくは、本明細書に定義したような該B型モノマー単位において、R3は水素原子または C_{1-8} アルキル、好ましくはメチル基であり、かつ R_4 は、 $-A-X-(0C0-(CH_2)_n-CO-CH_2)_n-Z$ を表し、ここで、Aは-CO-O-であり、Xは C_{1-5} アルキレン基であり、mは $1\sim5$ であり、nは $1\sim5$ であり、かつZは C_{1-10} 直鎖アルキル基である。より好ましくは、本明細書に定義したような該B型モノマー単位において、R3は水素原子またはメチル基であり、かつR4は上記定義通りであり、ここでXは $-CH_2$ CH_2 -であり、mは1 であり、nは1 であり、n0 の02 は03 である。

本発明の好ましい態様において、該B型モノマー単位は、アセトアセトキシエ チルメタクリレートを含む。

好ましくは、該C型モノマー単位において、 R_5 は水素原子または C_{1-10} アルキル基である。より好ましくは、 R_5 は水素原子またはメチル基である。

本発明のネイルエナメル組成物で使用する該コポリマーは、公知の重合技術により調製することができ、該技術において、該モノマー、溶剤および重合開始剤を、1~24時間、好ましくは2~8時間に渡り、公知の重合反応器内に投入し、この重合反応器において、これら成分を約60-175℃、好ましくは80-100℃に加熱する。生成するポリマーは、線状のランダムコポリマーであり、、これは約40,00~200,000の重量平均分子量および約0-50℃のガラス転移点を有する。これらのポリマーは、公知の技術を利用した乳化重合または懸濁重合によっても製造できる。

分子量は、ポリメチルメタクリレートを標準物質として使用した、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定する。該ポリマーのガラス転移点は、以下の式に従って計算する:

1/Tg = W₁/Tg₁ + W₂/Tg₂ + W₃/Tg₃ + ······· + W n/Tg_n
ここで、Tgはケルビン温度で表したガラス転移点であり、W₁、W₂、W₃····W nは該ポリマーの該成分各々の重量分率であり、またTg₁、Tg₂、Tg₃、Tg_nはケルビン温度で表した、該ポリマーの個々の成分から製造したホモポリマーのTgである。[
T.G.フォックス(Fox), Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, No. 1, p.123を

参照のこと〕。

この方法で使用する典型的な重合開始剤は、以下の通りである。即ち、アゾ型開始剤、例えばアゾービスーイソプチロニトリル、1.1'-アゾービス(シアノシクロヘキサン);パーオキシ酢酸、例えばt-ブチルパーアセテート;パーオキシド、例えばジ-t-ブチルパーオキシド;ベンゾエート、例えばt-ブチルパーベンゾエート;オクトエート、例えばt-ブチルパーオクトエート等である。使用可能な典型的な溶剤は、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン;トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素;プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート;n-メチルピロリドン;エーテル;エステル;アセテート;および上記溶剤の任意の混合物である。

水性組成物は、溶液重合により得られるアクリルポリマーから、該溶媒をストリッピングし、アンモニアまたはアミンおよび水、好ましくは幾分かの有機溶剤を添加して、水性分散体、ヒドロゲル、または溶液を形成することにより生成し得る。水性組成物を形成するもう一つの方法は、該ポリマーを、界面活性剤の助けを借りて、水または水/溶媒混合物に分散することである。

より高い分子量のアクリルポリマーは、公知の乳化重合技術によって、モノマー、水、界面活性剤、および重合触媒を含む混合物を乳化し、得られたエマルションを公知の重合反応器に投入し、該反応器内の成分を約60-95℃にて、約15分~約8時間加熱することにより形成できる。この得られるラテックスは、典型的には、水性媒体中に分散した約10-40%のポリマー固形分含量を有し、またこのポリマーは約200,000~3,000,000の重量平均分子量を有する。この乳化重合法で使用する典型的な触媒は、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、メタ重亜硫酸ナトリウム、ナトリウムスルホキシレート等である。該乳化重合法で使用可能な典型的な界面活性剤は、ノニルフェノキシポリエチレンオキシエタノール硫酸、アリルドデシルスルホサクシネート、アルキルフェノキシポリエチレンオキシエタノール、ラウリル硫酸ナトリウム、およびこれらの混合物である。

水性担体中の該アクリルポリマーは、アンモニア、典型的には水酸化アンモニウムまたはアミンで中和することができ、そのpHは約7~10に調製される。有用なアミンはエチルアミン等のアルキルアミン、トリメチルアミン、トリエチルア

ミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリフェニルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン、等である。

本発明のネイルエナメル組成物は、着色することができ、あるいは透明であり得る。着色する場合、一般的に全組成物の0.01-30重量%、好ましくは0.5-20%およびより好ましくは1-15%の顔料を添加することが示唆される。ネイルエナメル組成物で使用するのに適した顔料は、周知であり、酸化鉄、D&CおよびFD&C着色剤、二酸化チタン等を包含する。これらの顔料は、その表面特性を改善する試薬、例えばシリコーンで処理または被覆することができる。本発明の組成物において使用可能な、シリコーン処理した顔料の例は、米国特許第4,832,944号に記載されており、これを本発明の参考文献とする。

本発明のネイルエナメル組成物が額料を含む場合、組成物全重量の0.01-15%の 懸濁剤をも含むことが望ましく、該懸濁剤は該額料を該処方物中に懸濁するよう に機能する。適当な懸濁剤は、モンモリロン石およびその誘導体、例えば塩化ベ ンジルジメチルステアリルアンモニウム処理(stearalkonium)ベントナイト、ヘ クトライト、アタパルジャイト、ベントナイト(bentones)等並びに会合性増粘剤 として知られるポリマー化合物である。適当な会合性増粘剤は、一般的に親水性 骨格と、疎水性側鎖とを含む。このような増粘剤の例は、疎水性側鎖をもつポリ アクリレート、疎水性側鎖をもつセルロースエーテル、ポリウレタン増粘剤を包 含する。疎水性側鎖基の例は、長鎖アルキル基、例えばドデシル、ヘキサデシル 、またはオクタデシル;アルキルアリール基、例えばオクチルフェニルまたはノ ニルフェニル基である。

低濃度の他のフィルム形成剤、例えばセルロース系フィルム形成剤を添加することが望ましい場合もある。適当なセルロースフィルム形成剤はニトロセルロース、セルロースアセテートイソブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等を包含する。セルロースフィルム形成剤を添加した場合、全組成物の0.1-15 重量%、好ましくは0.5-7重量%、より好ましくは0.5-5重量%の濃度が推奨される。本発明の好ましくは態様において、該ネイルエナメル組成物は、

10-95%、好ましくは15-80%、より好ましくは20-75%の溶剤と、

5-90%、好ましくは10-70%、より好ましくは15-60%の上記コポリマーと、

0.1-15%、好ましくは0.5-7%、より好ましくは0.5-5%のセルロースを主成分と するフィルム形成剤と、該ネイルエナメルが着色されている場合には、更に 0.1-30%の顔料を含有する。

全組成物基準で、0.1-20重量%のシリコーングリコールコポリマーを、該組成 物中に含めることが望ましい場合もある。本発明の組成物に使用可能なシリコー ングリコールコポリマーは、ポリメチルシロキサンであり、ここでそのメチルシ ロキサン単位の一部は、ポリアルキレングリコールエーテル部分により置換され ている。好ましいものは、該ポリメチルシロキサンにおいて、その約60-90%(パ ーセンテージはモノマー単位数を基準とする)がポリジメチルシロキサンまたは ポリハイドロジェンメチルシロキサンであり、かつ該化合物の30-40% (パーセン テージはモノマー単位数を基準とする) はポリアルキレングリコールエーテルで 置換されたジメチルまたはハイドロジェンーメチルシロキサン単位である。最も 好ましいものは、1.0~500,000、好ましくは1.0~2,000センチポアズの25℃にお ける粘度、0.80~1.030の25℃における比重を有し、約80%のジメチルシロキサン 単位と20%のプロピレンオキシド置換メチルシロキサン単位を含む、シリコーン グリコールコポリマーである。このような等級のシリコーングリコールコポリマ ーは、種々の製造元から市販品として入手でき、例えばダウコーニング(Dow Cor ning)社のダウコーニングアディティブ(Dow Corning Additive) 3、 7、11、14 、18、21、24、26、28、29、51、54、56、57および1248を包含する。

本発明の組成物は、他の成分、例えば乳化剤、保湿剤、補助的なフィルム形成 剤、消泡剤、可塑剤、保存剤等を含むことも可能である。

本発明は、また本発明の該組成物を爪に塗布することにより、手指の爪または足指の爪にフィルムを形成する方法をも含む。爪に塗布された該組成物は、60秒~60分に渡る適当な期間乾燥される。得られるフィルムは改善された耐磨耗性を示す。本発明の組成物を爪に塗布し、次いでトップコートとして、セルロースフィルム形成剤を該トップコートとして使用する組成物を適用し、あるいは別法として先ず該セルロース系フィルム形成組成物を爪に塗布し、本発明の該組成物をトップコートとして塗布することが望ましい。何れにしろ、本発明の組成物および該セルロース系組成物は、任意の所定の方法で塗工できる。特に、爪に対する

トップコートとしての、このセルロース系組成物は、一般的に1-80%1種以上の本明細書に記載の溶剤、0.1-25%のセルロースフィルム形成剤、および0.1-40%の可塑剤を含む。好ましくは、該セルロースフィルム形成剤はニトロセルロースであり、該可塑剤はグリセリル、グリコールまたはクエン酸エステルであり、これらは米国特許第5,225,185号に記載され、かつ特許請求されている。この米国特許を本発明の参考文献とする。本発明のネイルエナメル組成物とセルロース系ネイルエナメルとの組み合わせで、爪を被覆することにより、優れた耐磨耗性をもつフィルムが得られる。

本発明は、またネイルエナメルを爪に塗布するためのキットをも意図し、該キットは2つの容器、即ち容器1および容器2を含む。容器1は本発明のネイルエナメル組成物を含み、また容器2は上記のセルロース系ネイルエナメル組成物を含む。好ましくは、該組成物の一方は着色されている。このキットを購入した消費者は所定の順序で各組成物の層を適用する。この組み合わせは、大幅に改善された耐磨耗性を与える。好ましい態様においては、本発明の組成物は着色されており、またセルロースを主成分とする組成物は透明である。消費者はこのセルロース系組成物をベースコートおよびトップコートとして適用し、かつ本発明の着色された組成物を中間または着色コートとして適用する。

ここで使用する用語「耐磨耗性(wear)」とは、該乾燥されたネイルエナメルフィルムの、チッピング、光沢の喪失、引っ掻き傷、または該被膜の粘着性または爪上での熱および水分に対する感受性による、その他の審美性の低下に対する全体的な抵抗性を意味する。

本発明を、以下に示す実施例により更に説明する。これら実施例は例示のみの 目的で与えられるものである。

実施例1

透明および着色エナメル組成物を以下のように作成した。

処方	量(w/w%)		
	1-1	1-2	
ポリマー*	37, 80	25, 70	
ブチルアセテート	21.30	31.00	
エチルアセテート	38. 10	31, 30	
質料	1. 75		
ジメチコーン(Dimethicone) コポリオール	0.10		
塩化ベンジルジメチルステアリルアンモニ	0, 95		
ウム処理ベントナイト			
イソプロピルアルコール		10.00	
セルロースアセテートプロピオネート		2.00	

*:ポリマー:70%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタク リレート、10%のアクリル酸(60%固形分)のポリマー溶液。このポリマーは数平均 分子量44,000および重量平均分子量102,000、多分散度2.3および約15℃のガラス 転移点を有していた。

これらの組成物は、該ポリマー、溶剤、顔料およびその他の成分を配合し、十分に混合することにより作成した。

実施例2

透明なネイルエナメル組成物(ベース処方物)を、以下の如く作成した。

処方	量(w/w%)			
	2-1	2-2	2-3	
塩化ベンジルジメチルステアリルアンモニ	1.05	1, 05	1. 05	
ウム処理ベントナイト				
ポリマー1	60.00			
ポリマー 2		58, 82		
ポリマー3			60.00	
ジプロピレングリコールジベンゾエート	2.00	2, 00	2.00	
酢酸ブチル	17. 83	19. 01	17.83	
イソプロピルアルコール	16. 48	16. 48	16. 48	
ニトロセルロース	2, 64	2. 64	2, 64	

ポリマー1:10%のメチルメタクリレート、60%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレート、および10%のアクリル酸を含むポリマーを、酢酸エチル/酢酸ブチルの50/50混合物に分散した50%溶液。

ポリマー2:10%のメチルメタクリレート、5%のブチルアクリレート、55%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレート、および10%のアクリル酸を含むポリマーを、酢酸エチル/酢酸ブチルの50/50混合物に分散した51%溶液。このポリマーは数平均分子量49,200および重量平均分子量176,000、多分散度3.6および約16℃のガラス転移点を有していた。

ポリマー3:5%のブチルアクリレート、65%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレート、および10%のアクリル酸を含むポリマーを、酢酸エチル/酢酸ブチルの50/50混合物に分散した50%溶液。このポリマーは数平均分子量55,000および重量平均分子量187,000、および約10℃のガラス転移点を有していた。

実施例3

着色したネイルエナメル組成物を以下のように作成した。

処方	量(w/w%)			_	
	3-1	3-2	3-3	3-4	_
処方2-1(実施例 2)	89. 95				
処方2-1(実施例2)		89. 95			
処方2-1(実施例2)			89.95		
ニトロセルロースベース*		· 		93. 95	
シリコーングリコールコポリマー**	0.10	0.10	0.10	0.10	
顔料分散物***	5, 95	5. 95	5. 95	5. 95	
酢酸エチル	4.00	4.00	4.00		

*ニトロセルロースベースの処方は以下の通りである。

	w/w%
ニトロセルロース	17.7
酢酸プチル	27.2
酢酸エチル	27.0
イソプロピルアルコール	8.00
グリセリルトリベンゾエート	13.1
塩化ベンジルジメチルステアリルアンモニウム処理ベントナイト	1.00
2,5-ジブチルフェニル-3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンゾエー	ト 1.00
アセチルトリブチルシトレート	4.00
グリセリルトリアセテート	1.00

**: ダウコーニング(Dow Corning)1248フルード(Fluid), ジメチル、メチルハイドロジェンシロキサン、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテルとの反応生成物。

***: 該顔料分散物の処方は以下の通りである。

	w/w%
ニトロセルロース	7.15
アセチルトリブチルシトレート	3.70
酢酸エチル	59.90

酢酸ブチル	9.45
イソプロピルアルコール	1.50
二酸化チタン	14.15
ベンガラ	2.95
D&C レッド#7カルシウムレーキ	0.15
FD&Cイエロー#5アルミニウムレーキ	0.50
D&C レッド#6バリウムレーキ	0.60

実施例4

実施例3の処方3-2および3-4を、ブラインドテスト(目隠しテスト)に付して、性能特性における差異を確認した。被検者は、処方3-2を5個の爪の各々に塗布し、また処方3-4を残りの5個の爪の各々に塗布した。耐磨耗性は、テストモデレータにより、1~10のスケールで評価した。ここで、10は最良であり、また1は最低である。平均後の結果は以下の通りである。

経過日数	処方3-2	処方3-4
1	10	9
2	8	6
3	5	3
4	3	1

本発明のポリマーを含有する処方3-2は、本発明のポリマーを含まない処方3-4 と比較した場合に、改善された耐磨耗性を示すことが分かる。

<u>実施例 5</u>

実施例3の処方3-3および3-4ブラインドテストに付して、性能特性における差異を確認した。被検者は、処方3-3を5個の爪の各々に塗布し、また処方3-4を残りの5個の爪の各々に塗布した。耐磨耗性は、テストモデレータにより、1~10のスケールで評価した。ここで、10は最良であり、また1は最低である。平均後の結果は以下の通りである。

経過日数	処方3-2	処方3-4
1	10	9
2	8	7
3	7	4
4	6	1

本発明により規定された如きアクリレートコポリマーを含有する処方3-3は、 本発明により規定された如きアクリレートコポリマーを含まない、ネイルエナメ ル処方である処方3-4と比較した場合に、改善された耐磨耗性を示すことが分か る。

実施例6

処方	量(w/w%)			
	6-1	6-2	6-3	
ポリマー1*	53.00			
ポリマー2*		53.00		
ポリマー3*			53.00	
プロピレングリコールジベンゾエート	3, 50	3. 50	3, 50	
ニトロセルロース	2, 64	2.64	2.64	
塩化ベンジルジメチルステアリルアンモニ	1.05	1.05	1.05	
ウム処理ベントナイト				
酢酸プチル	38, 33	38, 33	38, 33	
イソプロピルアルコール	1. 48	1. 48	1.48	

<u>ポリマー1</u>:40%のメチルメタクリレート、30%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレート、および10%のアクリル酸を含むポリマーであって、80%の酢酸エチルと20%の酢酸ブチルとを含む溶剤中に、固形分濃度50.3%にて分散した溶液。

ポリマー2:30%のメチルメタクリレート、40%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレート、および10%のアクリル酸を含むポリマーであって、80%の酢酸エチルと20%の酢酸ブチルとを含む溶剤中に、固形分濃度50.4%にて分散した溶液。このポリマーは数平均分子量41,000および重量平均分

子量93,000、多分散度2.3および35℃のガラス転移点を有していた。

ポリマー3:70%のエチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタク リレート、および10%のアクリル酸を含むポリマーであって、80%の酢酸エチルと 20%の酢酸ブチルとを含む溶剤中に、固形分濃度50%にて分散した溶液。

着色したネイルエナメル組成物を以下のようにして作成した。

処方	量(w/w%)			
	6-4	6-5	6-6_	
処方 6-1	93, 25			
処方 6-2		88. 60		
処方 6-3			93, 25	
クエン酸/リンゴ酸/イソプロパノール*	0. 25	0. 25	0. 25	
顔料分散物**	6. 40	6. 20	6. 40	
シリコーングリコールコポリマー**	0.10	0.10	0, 10	
酢酸ブチル		4, 85		

*: 7.5重量%のクエン酸、2.5重量%のリンゴ酸および90重量%のイソプロパノールの溶液。

**: ダウコーニング(Dow Corning)1248フルード(Fluid), ジメチル、メチルハイドロジェンシロキサン、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテルとの反応生成物。

***: 該顔料分散物の処方は以下の通りである。

	w/w%
ニトロセルロース	16.55
アセチルトリプチルシトレート	8.40
酢酸エチル	24.50
酢酸ブチル	24.65
イソプロピルアルコール	2.95
二酸化チタン	5.40
ベンガラ	7.55

鉄黒	4.15
FD&Cイエロー#5アルミニウムレーキ	0.80
D&C レッド#6バリウムレーキ	1.55
D&C レッド#7カルシウムレーキ (明色)	0.75
D&C レッド#7カルシウムレーキ (暗色)	2.50
第二鉄アンモニウムフェロシアナイド	0.25

<u>実施例7</u>

実施例 6 からの処方6-4、6-5および6-6をプラインドテストにかけた。ここで、これらの処方は、本発明の該アクリレートコポリマーを含まない、着色されたネイルエナメルに対して比較テストされ、該比較用のネイルエナメルは以下の処方を有していた(処方 7)。

	w/w%
ニトロセルロース	15.50
酢酸プチル	23.80
酢酸エチル	29.65
イソプロピルアルコール	7.00
グリセリルトリベンゾエート	11.45
アセチルトリブチルシトレート	3.50
グリセリルトリアセテート	0.90
塩化ベンジルジメチルステアリルアンモニウム処理ベントナイト	0.90
2,5-ジブチルフェニル-3,5- ジ-t- プチル-4- ヒドロキシベンゾエー	ト 0.90
リンゴ酸/クエン酸/イソプロパノール	0.20
額料分散物 ^{**}	6.20

*: 2.5重量%のリンゴ酸、7.5重量%のクエン酸および90重量%のイソプロパノールの溶液。

**: 実施例6からの顔料分散物。

ブラインドテストにおいて、処方6-4を、6名のパネリストの一つおきの清浄な爪に塗布し、かつ処方7を残りの一つおきの爪に塗布し、結果として各パネリ

スト当たり計 5 個づつの爪に各製品を塗布した。その適用の直後に、パネリストは、「塗布性」、「乾燥時間」およびその爪の「外観」を評価した。ネイルエナメルの耐磨耗性は、連続する4日間に渡り、テストモデレータにより評価した。耐磨耗性は、テストモデレータにより、1~10のスケールで評価した。ここで、10は最良であり、また1は最低である。以下の結果が得られた。

<u>塗布性</u>	満足であるとされた割合
処方6-4	6/6
処方 7	5/6
乾燥時間	
処方6-4	5/6
処方 7	6/6
外観	
処方6-4	6/6
処方 7	6/6

磨耗抵抗についての得点表

経過日数	処方6-4	処方 7
1	8	10
2	4	7
3	2	4
4	1	1

上記得点表は平均後のものである。

ブラインドテストにおいて、処方6-5を、6名のパネリストの一つおきの清浄な爪に塗布し、かつ処方7を残りの一つおきの爪に塗布し、各パネリスト当たり計5個づつの爪に各製品を塗布した。その適用の直後に、パネリストは、「塗布性」、「乾燥時間」およびその爪の「外観」を評価した。ネイルエナメルの耐磨耗性は、連続する4日間に渡り、テストモデレータにより評価した。以下の結果が得られた。

<u> 塗布性</u>

満足であるとされた割合

処方6-5	6/6
処方 7	6/6
乾燥時間	
処方6-5	4/6
処方7	4/6
外観	
処方6-5	6/6
処方7	6/6

磨耗抵抗についての得点表

経過日数		処方 7
1	9 .	10
2	8	9
3	7	6
4	6	5

耐磨耗性は、該テストモデレータにより、 $1\sim10$ のスケールで評価した。ここで、10は最良であり、また1は最低である。上記の得点表は平均値を表す。

ブラインドテストにおいて、処方6-6を、6名のパネリストの一つおきの清浄な爪に塗布し、かつ処方7を残りの一つおきの爪に塗布し、各パネリスト当たり計5個づつの爪に各製品を塗布した。その適用の直後に、パネリストは、「塗布性」、「乾燥時間」およびその爪の「外観」を評価した。ネイルエナメルの耐磨耗性は、連続する4日間に渡り、テストモデレータにより評価した。以下の結果が得られた。

<u>塗布性</u>	満足であるとされた割合
処方6-6	6/6
処方 7	3/6
乾燥時間	
処方6-6	6/6
処方 7	6/6

外観

処方6-6	6/6	
処方7	4/6	

磨耗抵抗についての得点表

経過日数	処方6-5	処方7
1	9	9
2	7	9
3	4	6
4	2	3

耐磨耗性は、該テストモデレータにより、 $1\sim10$ のスケールで評価した。ここで、10は最良であり、また1は最低である。上記の得点表は平均値を表す。

実施例8

ネイルエナメル処方物を以下のようにして製造した。

	量 (w/w%)
ポリマー1 * (40%固形分)	58.7
水	18.1
イソプロピルアルコール	8.8
メトキシプロパノール	8.9
プロピレンカーボネート	1.0
サクシネート溶液**	3.0
ジイソプロピルセバケート	0.5
プロピレングリコールジベンソエート	0.5
トリブトキシエチルホスフェート	0.5

*ポリマー1は、水酸化アンモニウムで中和された、70%のプチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレート、および10%のアクリル酸を含むものであった。このコポリマーを、30%の水、20%のイソプロピルアルコールおよび10%のメトキシプロパノールを含有する溶液に溶解した。

**メトキシプロパノール中の、20gのセルロースアセテートブチレートサクシ

ネート。1.3gの28%(w/w)水酸化アンモニウム溶液と混合されている。

ブラインドテストにおいて、上記の処方物を、5名のパネリストに関する耐磨 耗性について、上記処方を該パネリスト各々の一つおきの爪に塗布し、かつ上記 のニトロセルロースを主成分とする比較用処方(実施例3に示した)を残りの一 つおきの爪に塗布することにより、テストした。平均後に得られた耐磨耗性の結 果は以下の通りである。

	耐磨耗性		
経過日数	実施例8	ニトロセルロースベース処方	
1	9	10	
2	7	7 .	
3	6	5	
4	6	3	

耐磨耗性は、該テストモデレータにより、 $1\sim10$ のスケールで評価した。ここで、10は最良であり、また1は最低である。

<u>実施例 9</u>

ネイルエナメル組成物を以下のようにして製造した。

	量(w/w%)			
処方	9-1	9-2	9-3	9-4
ポリマー1*	38. 80			
ポリマー2*		27. 40		30, 80
ポリマー3*			29. 50	
ニトロセルロース	2.90	2.80	2, 50	2, 80
ジイソプロピルアジペート	1.90	1. 80	1.60	1. 80
塩化ベンジルジメチルステアリル	1.00	1.00	0. 90	1. 00
アンモニウム処理ベントナイト				
酢酸ブチル	11.80	35, 80	32.70	32. 80
酢酸エチル	39. 90	27. 50	29, 30	29, 10
イソプロピルアルコール	1.50	1.50	1.30	1. 50
シリコーングリコールコポリマー**	0.10	0.10	0.10	0. 10
プロピレンカーボネート	1.00	1,00	1,00	1. 00
アセチルトリプチルシトレート	0.15	0.15	0, 15	0. 15
二酸化チタン	0.25	0. 25	0. 25	0. 25
D&C レッド#7Caレーキ	0.05	0.05	0. 05	0. 05
ベンガラ	0, 55	0, 55	0, 55	0. 55
鉄黒	0.10	0.10	0, 10	0.10

^{*:} ポリマー1は、80%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレートを含み、このポリマーは重量平均分子量47,900、数平均分子量25,100、多分散性1.91およびガラス転移温度8℃を有していた。

^{*:} ポリマー2は、70%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチル メタクリレートおよび10%のアクリル酸を含む。

^{*:} ポリマー3は、80%のブチルメタクリレート、10%のアセトアセトキシエチル メタクリレートおよび10%のアクリル酸を含む。

^{**:} ダウコーニング(Dow Corning)1248フルード(fluid), ジメチル、メチルハイドロジェンシロキサン、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテルとの反応生成物。

プラインドテストにおいて、処方9-1を、6名のパネリストの一つおきの爪に 塗布し、かつ処方9-4を残りの一つおきの爪に塗布し、かくして各パネリスト当 たり計5個づつの爪に、各製品を塗布した。その適用の直後に、パネリストは、 「塗布性」、「乾燥時間」およびその爪の「外観」を評価した。更に、ネイルエ ナメルの耐磨耗性は、4日間に渡るテストモニターにより評価した。結果は以下 の通りであった。

<u>塗布性</u>	満足であると	された割合	コメント	
処方9-1	1/6	4名のパ	ネリストは処方9-4 0	の塗布性を好んだ
処方9-4	4/6	2名のパ	ネリストは優越性を	惑じなかった
乾燥時間				
処方9-1	6/6	4名のパネリ	ストは処方9-4 の塗	布性を好んだ
処方9-4	6/6	4名のパネリ	ストは処方9-1 が粘が	質で塗布困難とした
外観				
処方9-1	6 / 6	外観につき、	2名のパネリストは	処方9-4 を好んだ
処方9-4	6 / 6	他の 4 名のパ	『ネリストは優越性を	感じなかった

処方9-1および処方9-4に関する全体的な耐磨耗性を以下のように評価した(平 均後)。

磨耗抵抗についての得点表

経過日数	処方9-1	<u> </u>	
1	9	10	
2	7	8	
3	4	6	
4	1	4	

上記の結果は、3種未満のモノマー単位、即ちここに開示し、かつ特許請求している3種のモノマー単位A、BおよびCに満たないモノマー単位を含むポリマーの使用が、全く最適とはいえない結果を与えることを示している。

実施例10

n-ブチルメタクリレート(BMA)、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート(AA

EMA) およびアクリル酸 (AA) (重量比70/20/10)のポリマーを、機械的攪拌機、温度計および添加漏斗を備えた反応器に、以下の成分を投入することにより調製した。

酢酸エチル117g、n-ブチルメタクリレート35g、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート10g、およびアクリル酸5gを、該反応器に装入した。酢酸エチル5g中に、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.25gを溶解した溶液を、該反応器に注入した。次に、供給原料1(2-ブチルメタクリレート)140g、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート40g、およびアクリル酸20gの添加を開始し、60分かけて該反応器に添加した。酢酸エチル20g中に、供給原料2(2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.0gを溶解した溶液を、供給原料1の添加終了時点において、添加開始し、次の340分間に渡って、該反応器に添加した。この混合物を、更に30分間、その還流温度に維持し、次いで室温まで放冷した。

この得られたポリマーは、約15℃のTg(ガラス転移点)、102,000の重量平均 分子量、44,000の数平均分子量および多分散度2.3を有していた。このポリマー を、実施例1のネイルエナメル組成物の処方において使用した。

上記実施例の他のポリマーは、所定のポリマー比を与えるように、溶媒混合物 およびモノマー重量を変えた点を除き、上記の方法を利用して調製した。

実施例11

水性ネイルエナメル組成物を以下のようにして調製した。

	量(w/w%)
ポリマー溶液*	75.00
水	9.00
イソプロピルアルコール	11.50
ジプロピレングリコールメチルエーテル	3.00
プロピレングリコールジベンゾエート	1.50

*: ポリマーは、水酸化アンモニウムにより中和した、50%のブチルメタクリレート、20%のエチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレートおよび10%のアクリル酸 (%は全て重量%) を含む。このポリマー溶液は、40%

(w/w)の該ポリマーおよび60%(w/w)の溶液(この溶液は全溶液の重量を基準として、30%の水、20%のイソプロピルアルコールおよび10%のメトキシプロパノールを含む)とを含む。

本実施例11のネイルエナメル組成物を、コントロールとして実施例3のニトロセルロースベースを使用した、二重プラインド研究において、耐磨耗性につきテストした。この実施例11のネイルエナメルを、6名のパネリストの一つおきの爪に塗布し、かつ該ニトロセルロースベースを、該6名のパネリストの残りの一つおきの爪に塗布した。耐磨耗性は、4日間に渡り、毎日テストモデレータによって、1~10のスケールで評価した。ここで、10は最良であり、また1は最低であ

経過日数	実施例11のネイルエナメル	ニトロセルロースベース
1	10	9 .
2	9	7
3	8	5
4	6	2

<u>実施例12</u>

透明なネイルエナメル組成物を以下のように作成した。

	<u>量 (w/w%)</u>
ポリマー溶液	86.7
水	11.8
3-メチル-3- メトキシブタノール	1.5

*: このポリマーは、70%のブチルメタクリレート、20%のアセトアセトキシエチルメタクリレート、および10%のアクリル酸を含む。このポリマー溶液はアニオン性アクリルエマルションであり、該エマルションにおいて、該ポリマーは濃度34%にて存在する。

【国際調査報告】

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family assex. * Spanial antegories of cited documents the superior of cited documents to be particular reviews * To extract document published on or after the transmissed filling day to be particular reviews * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmission of the * To extract document published on or after the transmission of the * To extract document published on or after the transmission of the * To extract document published on or after the transmission of the * To extract document published piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international search * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the admi		INTERNATIONAL	SEARCH RE	PORT	International appl	ication No.
U.S: NONE Documentation searched other than minimum documentation to the extent that suck documents are included in the fields sampled NONE Biocronic data hase committed during the international search (name of data hase and, where practicable, search terms used) NONE Biocronic data hase committed during the international search (name of data hase and, where practicable, search terms used) NONE Biocronic data hase committed during the international search (name of data hase and, where practicable, search terms used) NONE C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. U.S. 5,219,560A (SUZUKI et al.) 15 June 1993, (see Abstract, col.2, lines 25-68, col.3, lines 53-68). ** Special antegories of claid document ** Special antegories of cl					PCT/US97/0785	8
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search serms saed) NONE C. BOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Catagory* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X. US 5,219,560A (SUZUKI et al.) 15 June 1993, (see Abstract, col.2, 1-29 lines 25-68, col.3, lines 53-68). ** Special antegories of shed documents ** As a part of shed documents ** As a part of shed documents ** As a part of shed documents ** To expect the second one price of the set of the art which is not considered to be of particle relevant or other than the publishers and of another shed, and the publishers do and of another shed, and the protection price of the second one price of the second of the price of the second of t	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(5) :A61K 7/04.043,31/14 US CL : 424/61,78.03,401;514/772.4,772.5,772.6 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO HE RELEVANT Category* Clustics of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relovant to claim No. US 5,219,560A (SUZUKI et al) 15 June 1993, (see Abstract, col.2, lines 25-68, col.3, lines 53-68). Purface documents are listed in the continuation of Box C. * Apariti antiquir of third documents to the second of the continuation of the continuat	NONE					
Category* Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. US 5,219,560A (SUZUKI et al.) 15 June 1993, (see Abstract, col.2, lines 25-68, col.3, lines 53-68). Parther documents are listed in the continuation of Box C. * Spanial antegories of cited documents *A spanial antegories of cited documents to be precised retrievant and the nat which is not continued to be appropriate in a cited to understand to be appropriate in the cited to understand the propriate in the cited to understand to be appropriate in the cited to understand the propriate in the cited to understand the comment of prefetcher retermine, the chieval invariant support to demand of prefetcher retermine, the chieval invariant to the comment published prior to the international search To demand in prefetcher retermine, the chieval invariant to the comment published prior to the international search To demand in prefetcher retermine, the chieval invariant to the comment published prior to the international search To demand in prefetcher retermine, the chieval invariant to the comment published prior to the international search To september of the control of the international search To september of the control of the con		ata base consulted during th	r international seg	rch (name of data base end	, where practicable,	, soarek torms saod)
US 5,219,560A (SUZUKI et al) 15 June 1993, (see Abstract, col.2, lines 25-68, col.3, lines 53-68). * Spatial anageries of cited documents to be an experimental of the set which is not considered to be president reviews. * A partial energy of the colors of the set which is not considered to be operated reviews. * The construct of the set which is not considered to be president reviews. * The construct which many strove documents on participy deliants) or which is a special review of the set which is not considered to special review of the set within the special review of the set within the special review of the reviews. * The construct which many strove documents published one or after the transmissional distinction of the special review of the reviews. * The construction of the set within the special review of the set within the special review of the proposity of the channel is reviewed to involve the set of the proposity of the channel is reviewed to involve the set of	C. DOC	UMENTS CONSIDERED	TO BE RELEVA	NT		
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family assex. * Spanial antegories of cited documents the superior of cited documents to be particular reviews * To extract document published on or after the transmissed filling day to be particular reviews * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmissed filling day * To extract document published on or after the transmission of the * To extract document published on or after the transmission of the * To extract document published on or after the transmission of the * To extract document published on or after the transmission of the * To extract document published piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international search * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the international filling date but later than * To extract the principle document, the adminished piece to the admi	Category*	Citation of document, s	vith indication, wb	ere appropriate, of the relev	ant passages	Relevant to claim No.
Special astagaries of cited documents: "A" decrement defining the general state of the act which is not considered to be of particular relations: "B" under document published on or after the international filing data. "C" document which may throw doubts on priority chain(s) or which is ested to establish the published on or after state of mother minima or after appoint renew (as specially renew (as s	x	US 5,219,560A (SU lines 25-68, col.3, I	ZUKI et ai) 1 incs 53-68).	5 June 1993, (see Al	ostract, col.2,	1-29
Special astagaries of cited documents: "A" decrement defining the general state of the act which is not considered to be of particular relations: "B" under document published on or after the international filing data. "C" document which may throw doubts on priority chain(s) or which is ested to establish the published on or after state of mother minima or after appoint renew (as specially renew (as s						
Special astagaries of cited documents: "A" decrement defining the general state of the act which is not considered to be of particular relations: "B" under document published on or after the international filing data. "C" document which may throw doubts on priority chain(s) or which is ested to establish the published on or after state of mother minima or after appoint renew (as specially renew (as s						
Special astagaries of cited documents: "A" decrement defining the general state of the act which is not considered to be of particular relations: "B" under document published on or after the international filing data. "C" document which may throw doubts on priority chain(s) or which is ested to establish the published on or after state of mother minima or after appoint renew (as specially renew (as s						
Special astagaries of cited documents: "A" decrement defining the general state of the act which is not considered to be of particular relations: "B" under document published on or after the international filing data. "C" document which may throw doubts on priority chain(s) or which is ested to establish the published on or after state of mother minima or after appoint renew (as specially renew (as s						
A determined defining the general mass of the act which is not considered to be of particular solvenum. B* surface document published on or after the intermeteral fling data of principle or theory structuring the fermion are structured as the principle or theory structuring the principle or theory structures, the chainsal invention amount to contain a structure of particular nevel or cannot be considered to involve an invention as the committee of another minima or after a particular structure of particular relevance (se special contains and invention as the committeed to involve an invention as the combination of the invention of the intermetional filing data but later than the principle or theory structure of particular relevance the constituent of particular relevance the securities are when the document, such combination to contain the principle or theory as invention as an accombination of the securities of particular relevance the committeed to involve an invention assess the combination of the securities of the s	Furt	or documents are listed in th	e costinuation of	Box C. See pate	at family nasex.	
B' entire document published on or after the intermeticnal filing data 'X' document which may throw acusts on priority chim(s) or which is send to establish the published on an article of market minister or after special reason (as special colors) (as special reason (as special colors) (as special reason (as special colors)						
decement referring to an eral deciment, use, schibition or other mans. To document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. Date of the actual completion of the international search. 17 SEPTEMBER 1997 Name and mailing address of the ISAUS Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Faculty 100 September 100 Sept	"B" entire document published on or after the intermitenal filing days "X" described released, the chained intermition assessed by applicable or after the intermittenal filing days.					
To document published prior to the international filing date but later than the priority date chained Date of the actual completion of the international search 17 SEPTEMBER 1997 Name and mailing address of the ISAUS Commissioner of Fatests and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facinitie No. (703) 305-3230 Tolory and the international search to be international search report Authorized officer Fig. 1997 Authorized officer Fig. 1997 Fig. 1997				ermitered t	o impoles an inconting	step when the decement is
Date of the actual completion of the international search 17 SEPTEMBER 1997 Name and mailing address of the ISAUS Commissioner of Fatests and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facuity No. (703) 305-3230 Date of mailing of the international search report Additionized officer STAROW Howards Fatesting No. (703) 305-3230	To dominant published print to the international filing that her lase then					
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facuinale No. (703) 305-3230 Telephone No. (703) 305-3231						
Commissioner of Fatests and Trademarks Best PCT Washington, D.C. 20231 Facusinate No. (703) 305-3230 Fitophose No. (703) 308-2351	10 a 2007					
(100) 300-2331	Commissioner of Patents and Trademarks Boar PCT Washington, D.C. 20231 FIARCH HOWARD					
Form PCT/ISA// ID (second sheetVistu 1003)4	L	Ferminile No. (703) 305-3230 / Chophoso No. (703) 308-2351 / Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)+				

フロントページの続き

- (72)発明者 パティル アンジャリ エイ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07090 ウェストフィールド リプリー アベニュー 914
- (72)発明者 サンドウィッツ ロバート ダブリュー アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08884 スポーツウッド ブランディー プレイス 16
- (72)発明者 アントン ワイフォング エル アメリカ合衆国 デラウェア州 10803 ウィルミントン パース ドライヴ 6
- (72)発明者 スピーネリ ハリー ジェイ アメリカ合衆国 デラウェア州 19802 ウィルミントン ビッグ ロック ドライ ヴ 4606

This Page Blank (uspic,